

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001660

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-034121
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

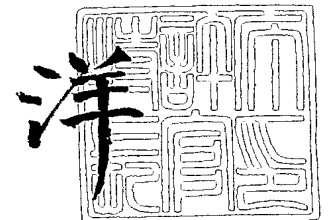
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 4 1 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 4 1 2 1]

出 願 人 三井金属鉱業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 3 1 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 MMS0053-P
【提出日】 平成16年 2月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B22F 1/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県下関市彦島西山町 1 丁目 1 番 1 号 彦島製錬株式会社 機能粉工場内
 【氏名】 藤本 卓
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県下関市彦島西山町 1 丁目 1 番 1 号 彦島製錬株式会社 機能粉工場内
 【氏名】 佐々木 卓也
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県下関市彦島西山町 1 丁目 1 番 1 号 彦島製錬株式会社 機能粉工場内
 【氏名】 吉丸 克彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 機能粉事業部内
 【氏名】 島村 宏之
【特許出願人】
 【識別番号】 000006183
 【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100124327
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉村 勝博
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 219417
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0309301

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

硝酸銀、分散剤及び硝酸を含む第 1 水溶液と、アスコルビン酸を含む第 2 水溶液とを混合することを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 2】

前記分散剤がポリビニルピロリドンであることを特徴とする請求項 1 記載の高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 3】

前記分散剤がゼラチンであることを特徴とする請求項 1 記載の高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 水溶液は、硝酸銀 1 0 0 重量部に対して、ポリビニルピロリドンが 5 重量部～6 0 重量部、硝酸が 3 5 重量部～7 0 重量部配合されたことを特徴とする請求項 2 記載の高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 水溶液は、硝酸銀 1 0 0 重量部に対して、ゼラチンが 0. 5 重量部～1 0 重量部、硝酸が 3 5 重量部～7 0 重量部配合されたことを特徴とする請求項 3 記載の高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 水溶液と前記第 2 水溶液とを、前記第 1 水溶液に配合された硝酸銀 1 0 0 重量部に対して、第 2 水溶液中に配合されたアスコルビン酸が 3 0 重量部～9 0 重量部になる比率で混合することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 水溶液と前記第 2 水溶液とを、前記第 2 水溶液に配合されたアスコルビン酸 1 0 0 重量部に対して、第 1 水溶液中に配合された硝酸が 4 0 重量部～1 5 0 重量部になる比率で混合することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の高結晶性銀粉の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の方法で製造されることを特徴とする高結晶性銀粉。

【請求項 9】

結晶子径が 3 0 0 Å 以上であることを特徴とする請求項 8 記載の高結晶性銀粉。

【請求項 1 0】

平均粒径 D_{50} が 0. 5 μm ～1 0 μm であることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の高結晶性銀粉。

(ただし、 D_{50} は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積分布 5 0 容量%におけるメジアン径 (μm) を示す。)

【請求項 1 1】

7 0 0℃における熱収縮率が±3%以内であることを特徴とする請求項 8～1 0 のいずれか 1 項記載の高結晶性銀粉。

【請求項 1 2】

D_{90}/D_{10} が 2. 1～5. 0 であることを特徴とする請求項 8～1 1 のいずれか 1 項記載の高結晶性銀粉。

(ただし、前記式において、 D_{10} 及び D_{90} は、それぞれ、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積分布 1 0 容量%及び 9 0 容量%におけるメジアン径 (μm) を示す。)

【請求項 1 3】

結晶子径が 3 0 0 Å 以上、平均粒径 D_{50} が 0. 5 μm ～1 0 μm 、7 0 0℃における長さ方向の熱収縮率が±3%以内であることを特徴とする高結晶性銀粉。

【請求項 1 4】

D_{90}/D_{10} が 2. 1～5. 0 であることを特徴とする請求項 1 3 記載の高結晶性銀粉

。(ただし、前記式において、 D_{10} 及び D_{90} は、それぞれ、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積分布 10 容量% 及び 90 容量% におけるメジアン径 (μm) を示す。)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高結晶性銀粉及びその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、高結晶性銀粉及びその製造方法に関し、詳しくは、例えば、チップ部品、プラズマディスプレイパネル等の電極や回路を、大幅にファイン化し、高密度及び高精度で且つ高信頼性をもって形成することができる導電性ペースト、特に微細な配線又は薄層で平滑な塗膜等を高密度及び高精度で且つ高信頼性をもって形成することができる導電性ペーストの製造に好ましい、微粒で、分散性がよく、粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードであり、結晶子が大きいため、導電性ペーストの原料として用いた場合に、ペーストへの銀粉の分散性及び導電性ペーストにおける銀粉の充填性に優れ、銀厚膜から形成される電極や回路等をよりファイン化することができ、導電性ペーストから得られる銀厚膜が耐熱収縮性に優れると共に比抵抗（抵抗率）の低いものとすることができる高結晶性銀粉及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、電子部品等の電極や回路を形成する方法として、導電性材料である銀粉をペーストに分散させた導電性ペーストを基板に印刷した後、該ペーストを焼成又はキュアリングし硬化させて銀厚膜を形成することにより回路を形成する方法が知られている。しかし、近年、電子機器の高機能化により電子デバイスの小型高密度化が求められており、このため、導電性ペーストの材料である銀粉にも、導電性ペーストとしたときに微粒でありながら充填性及分散性に優れていることが望まれるようになってきている。なお、本発明において分散性とは、ペーストへの銀粉の分散性のように特に断らない限り、銀粉の一次粒子同士の凝集し難さを意味する。例えば、分散性がよい状態とは一次粒子同士の凝集している割合が少ない又は全くない状態をいい、分散性が悪い状態とは一次粒子同士が凝集している割合が多い又は全て凝集している状態をいう。

【0 0 0 3】

上記導電性ペーストが印刷される基板としては、通常はセラミック基板においてＩＣのパッケージ等の発熱が大きい部分等に用いられている。しかし、このセラミック基板に導電性ペーストを印刷する場合には、セラミック基板の熱収縮率と印刷した導電性ペーストから生成される銀厚膜の熱収縮率とが一般的に異なるため、焼成時においてセラミック基板と銀厚膜とが剥離したり基板自体が変形したりするおそれがある。このため、セラミック基板の熱収縮率と印刷した導電性ペーストから形成される銀厚膜の熱収縮率とは、なるべく近い値を採るものであることが好ましい。

【0 0 0 4】

このような焼成時における上記銀厚膜の熱収縮の一因としては、導電性ペースト中の銀粉が焼成時に焼結を起こすことにあるものと考えられている。すなわち、銀粉は微小な結晶子から構成される多結晶体であり、銀粉を含む導電性ペーストを銀厚膜の形成のために焼成する際に銀粉中の微小な結晶子が焼結して、銀厚膜の生成前後で寸法変化が生じ熱収縮を起こすものと考えられる。このため、熱収縮の少ない銀粉含有導電性ペーストを得るには、結晶子の焼結がなるべく生じないように、銀粉中の結晶子はできるだけ大きいものであることが望ましい。

【0 0 0 5】

また、近年、回路の高周波特性の向上や焼成前後における基板の寸法精度をより向上させることが求められており、このため銀厚膜が形成される基板として、上記のような通常のセラミック基板に代えてＬＴＣＣ（Low Temperature Co-fired Ceramic：低温同時焼成セラミック）基板が用いられるようになってきている。さらに、該ＬＴＣＣ基板は、ＬＴＣＣ基板のグリーンシート（生板）と銀粉等の低抵抗導電性ペーストとを同時に焼結させて得られるため、上記の通常のセラミック基板を用いこれに導電性ペーストを印刷して銀厚膜の回路を形成する技術に比べて、焼成回

数が少なくて済み、セラミック誘電体膜厚のコントロールが容易になり、導電性ペーストから形成した回路の導体抵抗が低くなり、基板の表面平滑性が向上し易いものとなりこれらの点で好ましい。しかし、L T C C は寸法安定性が非常に優れるため、これに用いる導電性ペーストの材料である銀粉にも熱収縮のより少ないことが強く要求され、従って銀粉中の結晶子の大きいことがより強く望まれている。

【0 0 0 6】

また、このように銀粉中の結晶子が大きいと、一般的に銀粉の不純物の含有量が低下し、これにより銀厚膜から形成される回路の比抵抗が低くなり易いため、上記のような焼成して形成する回路のみならず非焼成で形成する回路にも銀粉を含む導電性ペーストを用いることが可能になるという点でも好ましいものとなる。

【0 0 0 7】

上記のように、導電性ペーストに用いられる銀粉には、微粒で、分散性がよく、粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードであり、結晶子が大きいことが望まれている。

【0 0 0 8】

これに対し、特許文献 1（特開 2 0 0 0 - 1 7 0 6 号公報）には、硝酸銀水溶液とアクリル酸モノマーを L アスコルビン酸水溶液に溶解した液とを、混合と同時に反応せしめる高結晶性銀粒子の製造方法が開示されており、該方法によれば、結晶子サイズが 4 0 0 Å 以上で、粒径の範囲が 2 ~ 4 μ m の狭い範囲にある高結晶性銀粉が得られる。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 1 7 0 6 号公報（第 1 頁）

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 1 0】**

しかしながら、特許文献 1 記載の銀粉は、微粒で結晶子も大きい、例えば 7 0 0 °C 程度の高温における熱収縮率が十分に小さくなり難い。この銀粉は、結晶子が十分に大きいにもかかわらず高温における熱収縮率が高いが、この理由としては、該銀粉の粒径の範囲が 2 ~ 4 μ m であり粒度分布がシャープすぎるため銀粉同士に空隙が形成されることにより銀粉の充填性が低くなってしまっていることに起因するものと推測される。このため、導電性ペーストにして銀厚膜の形成や L T C C 基板を用いた回路の形成に用いると、回路の形成前後における寸法変化が大きくなり、通常のセラミック基板や L T C C 基板、特に L T C C 基板において反りが生じ易いという問題があった。

【0 0 1 1】

従って、本発明の目的は、微粒で、分散性がよく、粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードであり、結晶子が大きい高結晶性銀粉、及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0 0 1 2】**

かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、硝酸銀、分散剤及び硝酸を含む第 1 水溶液と、アスコルビン酸を含む第 2 水溶液とを混合する方法により銀粉を製造すれば、微粒で、粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードであり、結晶子が大きく、導電性ペーストから得られる銀厚膜を耐熱収縮性に優れたものとして提供することができる高結晶性銀粉が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 3】

すなわち、本発明（1）は、硝酸銀、分散剤及び硝酸を含む第 1 水溶液と、アスコルビン酸を含む第 2 水溶液とを混合することを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0 0 1 4】

また、本発明（2）は、本発明（1）において、前記分散剤がポリビニルピロリドンであることを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0 0 1 5】

また、本発明（3）は、本発明（1）において、前記分散剤がゼラチンであることを特徴

とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0016】

また、本発明(4)は、本発明(2)において、前記第1水溶液は、硝酸銀100重量部に対して、ポリビニルピロリドンが5重量部～60重量部、硝酸が35重量部～70重量部配合されたことを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0017】

また、本発明(5)は、本発明(3)において、前記第1水溶液は、硝酸銀100重量部に対して、ゼラチンが0.5重量部～10重量部、硝酸が35重量部～70重量部配合されたことを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0018】

また、本発明(6)は、本発明(1)～(5)のいずれかにおいて、前記第1水溶液と前記第2水溶液とを、前記第1水溶液に配合された硝酸銀100重量部に対して、第2水溶液中に配合されたアスコルビン酸が30重量部～90重量部になる比率で混合することを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0019】

また、本発明(7)は、本発明(1)～(5)のいずれかにおいて、前記第1水溶液と前記第2水溶液とを、前記第2水溶液に配合されたアスコルビン酸100重量部に対して、第1水溶液中に配合された硝酸が40重量部～150重量部になる比率で混合することを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法を提供するものである。

【0020】

また、本発明(8)は、本発明(1)～(7)のいずれかに記載の方法で製造されることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【0021】

また、本発明(9)は、本発明(8)において、結晶子径が300Å以上であることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【0022】

また、本発明(10)は、本発明(8)又は(9)において、平均粒径 D_{50} が0.5 μm ～10 μm であることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【0023】

また、本発明(11)は、本発明(8)～(10)のいずれかにおいて、700℃における熱収縮率が±3%以内であることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【0024】

また、本発明(12)は、本発明(8)～(11)のいずれかにおいて、 D_{90}/D_{10} が2.1～5.0であることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【0025】

また、本発明(13)は、結晶子径が300Å以上、平均粒径 D_{50} が0.5 μm ～10 μm 、700℃における長さ方向の熱収縮率が±3%以内であることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【0026】

また、本発明(14)は、本発明(13)において、 D_{90}/D_{10} が2.1～5.0であることを特徴とする高結晶性銀粉を提供するものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明に係る高結晶性銀粉は、微粒で、分散性がよく、粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードであり、結晶子が大きいため、導電性ペーストの原料として用いた場合に、ペーストへの銀粉の分散性及び導電性ペーストにおける銀粉の充填性に優れ、銀厚膜から形成される電極や回路等をよりファイン化することができ、導電性ペーストから得られる銀厚膜を耐熱収縮性に優れると共に比抵抗の低いものとすることができる。また、本発明に係る高結晶性銀粉の製造方法は、上記本発明に係る高結晶性銀粉を効率的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

(本発明に係る高結晶性銀粉)

本発明に係る高結晶性銀粉は、実質的に粒状の粉体である。本発明に係る高結晶性銀粉は、平均粒径 D_{50} が $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。平均粒径 D_{50} が該範囲内にあると、導電性ペーストに用いた場合に導電性ペーストにおける銀粉の充填性に優れると共に銀厚膜から形成される回路等をよりファイン化することができるため好ましい。一方、平均粒径 D_{50} が $0.5\mu\text{m}$ 未満であると、銀粉の回収が困難になるため好ましくなく、 $10\mu\text{m}$ を超えると、銀粉同士が凝集していることが多いため、好ましくない。ここで、平均粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱法で求められる体積平均粒径、すなわち累積分布50%における粒径をいう。

【0029】

本発明に係る高結晶性銀粉は、結晶子径が 300\AA 以上、好ましくは $350\text{\AA}\sim 600\text{\AA}$ である。結晶子径が該範囲内にあると、該銀粉を含む導電性ペーストをセラミック基板に塗布し、焼成して銀厚膜からなる回路等を形成した場合に、焼成前後の銀厚膜の熱収縮率がセラミック基板の熱収縮率と近くなり、銀厚膜がセラミック基板から剥離したりセラミック基板が銀厚膜の寸法変化につられて変形したりすることを抑制する効果が大きいため好ましい。

【0030】

一方、結晶子径が 300\AA 未満であると、該銀粉を含む導電性ペーストをセラミック基板に塗布し、焼成して銀厚膜からなる回路等を形成した場合に、焼成前後の銀厚膜の収縮がセラミック基板の収縮よりも大きくなって、銀厚膜がセラミック基板から剥離したりセラミック基板が銀厚膜の寸法変化につられて変形したりし易いため好ましくない。ここで、結晶子径とは、銀粉試料に対しX線回折を行って得られる、各結晶面の回折角のピークの半値幅から求められる結晶子径の平均値をいう。

【0031】

本発明に係る高結晶性銀粉は、 D_{90}/D_{10} が通常 $2.1\sim 5.0$ 、好ましくは $2.5\sim 4.7$ である。なお、本発明において、 D_{10} 及び D_{90} は、それぞれ、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積分布10容量%及び90容量%におけるメジアン径(μm)を示す。 D_{90}/D_{10} はバラツキを示す指標であり、 D_{90}/D_{10} が大きいと粒度分布のバラツキが大きいことを示す。 D_{90}/D_{10} が上記範囲内にあると、銀粉の粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードになり、該銀粉を用いた導電性ペーストで回路を形成すると銀粉の充填性が優れるため回路の耐熱収縮性が優れたもの、すなわち、焼成前後における回路の寸法変化が小さいものとなり易いため好ましい。

【0032】

一方、 D_{90}/D_{10} が 2.1 未満であると、銀粉の粒度分布がシャープになりすぎて、該銀粉を用いた導電性ペーストで回路を形成すると銀粉の充填性が劣るため回路の耐熱収縮性が悪化したもの、すなわち、焼成前後における回路の寸法変化が大きいものとなり易いため好ましくない。また、 D_{90}/D_{10} が 5.0 を超えると、銀粉の粒度分布がブロードになりすぎて、該銀粉を用いた導電性ペーストで回路を形成すると銀粉の充填性が劣るため回路の耐熱収縮性が悪化したもの、すなわち、焼成前後における回路の寸法変化が大きいものとなり易いため好ましくない。

【0033】

本発明に係る高結晶性銀粉は、 700°C における長さ方向の熱収縮率が、通常 $\pm 3\%$ 以内、好ましくは $\pm 2\%$ 以内である。なお、本発明において $\pm X\%$ 以内とは、 $-X\%\sim +X\%$ であることを意味する。本発明において、 700°C における長さ方向の熱収縮率とは、銀粉をペレットに形成した試料について、熱機械的分析(TMA)を用いて測定したペレットの長さ方向の熱収縮率をいう。

【0034】

本発明に係る高結晶性銀粉は、比較的低温、例えば 300°C で焼成した銀塗膜の抵抗率が

低い。すなわち、高結晶性銀粉を低温で焼結させても焼結物の抵抗率が小さくなり易い。なお、このように300℃で焼成した銀塗膜の抵抗率が低い理由は、結晶子径が大きいことにより銀粉内の電子の動きがスムーズになるためであると推測される。

【0035】

本発明に係る高結晶性銀粉は、比表面積が通常 $0.10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.20\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.90\text{ m}^2/\text{g}$ である。該比表面積が $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、銀厚膜による電極や回路のファイン化が困難になり易いため好ましくない。また、該比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、銀粉のペースト化が困難になり易いため好ましくない。本発明において比表面積とは、BET比表面積をいう。

【0036】

本発明に係る高結晶性銀粉は、タップ密度が通常 3.8 g/cm^3 以上、好ましくは $4.0 \sim 6.0\text{ g/cm}^3$ である。タップ密度が該範囲内にあると、導電性ペーストの作製の際に高結晶性銀粉のペーストへの銀粉の充填性が良好で導電性ペーストの作製が容易であり、また導電性ペーストの塗膜形成の際に高結晶性銀粉間に適度な空隙が形成されることにより塗膜を焼成する際に塗膜からの脱バイが容易に行われて焼成膜密度が向上し、この結果銀厚膜の抵抗を低くし易いため好ましい。本発明に係る高結晶性銀粉は、例えば、下記の方法により製造することができる。

【0037】

(本発明に係る高結晶性銀粉の製造方法)

本発明に係る高結晶性銀粉の製造方法は、硝酸銀、分散剤及び硝酸を含む第1水溶液と、アスコルビン酸を含む第2水溶液とを混合するものである。

【0038】

本発明において第1水溶液とは、硝酸銀、分散剤及び硝酸を含む水溶液をいう。第1水溶液の調製に用いられる水としては、純水、イオン交換水、超純水等が、銀粉への不純物の混入防止のため好ましい。本発明で用いられる硝酸銀としては、特に限定されず、固形のものと及び水溶液にしたもののいずれも用いることができる。

【0039】

本発明で用いられる分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン(PVP)、ゼラチン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等が挙げられる。なお、本発明においてゼラチンとはニカワを含む概念で用いる。本発明で用いられる分散剤のうち、ポリビニルピロリドン、ゼラチンが銀粉の耐熱収縮性を特に高くすることができるため好ましい。本発明においては、第1水溶液に分散剤を配合することにより、銀粉の分散性を向上させると共に、銀粉が微粒でその粒度分布をシャープすぎず比較的ブロードにする作用がある。

【0040】

本発明で用いられる硝酸としては、特に限定されず、濃硝酸、希硝酸のいずれも用いることができる。本発明においては、第1水溶液に硝酸を配合することにより、銀イオンから銀を生成する反応速度が比較的遅くなるように制御されるため、銀粉の粒度分布をシャープすぎず比較的ブロードにし、且つ結晶子を大きくする作用がある。なお、硝酸を配合せずに銀粉を製造すると、銀イオンから銀を生成する反応速度が速すぎて反応が直ちに生じるため、本発明のように硝酸を配合して製造する場合に比べて、得られる銀粉は、粒径が小さく、且つ、結晶子径が小さくなり易い。

【0041】

第1水溶液は、分散剤がポリビニルピロリドンである場合、硝酸銀100重量部に対して、ポリビニルピロリドンを通常5重量部～60重量部、好ましくは15重量部～50重量部、さらに好ましくは20重量部～40重量部含む。ポリビニルピロリドンの配合量が該範囲内にあると、銀粉の分散性を向上させると共に、銀粉の粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードになり易いため好ましい。一方、ポリビニルピロリドンの配合量が5重量部未満であると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくなく、60重量部を超えると得られる銀粉中の不純物濃度が高くなり易く、環境を汚染し易く、生産コストが高くなり易いた

め好ましくない。

【0 0 4 2】

第1水溶液は、分散剤がゼラチンである場合、硝酸銀100重量部に対して、ゼラチンを通常0.5重量部～10重量部、好ましくは1重量部～8重量部、さらに好ましくは2重量部～6重量部含む。ゼラチンの配合量が該範囲内にあると、銀粉の分散性を向上させると共に、銀粉の粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードになり易いため好ましい。一方、ゼラチンの配合量が0.5重量部未満であると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくなく、10重量部を超えると得られる銀粉中の不純物濃度が高くなり易く、環境を汚染し易く、生産コストが高くなり易いため好ましくない。

【0 0 4 3】

第1水溶液は、分散剤がポリビニルピロリドンである場合、水100重量部に対しゼラチンを、通常1重量部～10重量部、好ましくは2重量部～4重量部含む。ポリビニルピロリドンの配合量が該範囲内にあると、銀粉の分散性を向上させると共に、銀粉の粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードになり易いため好ましい。一方、ポリビニルピロリドンの配合量が1重量部未満であると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくなく、10重量部を超えると得られる銀粉中の不純物濃度が高くなり易く、環境を汚染し易く、生産コストが高くなり易いため好ましくない。

【0 0 4 4】

第1水溶液は、分散剤がゼラチンである場合、水100重量部に対しゼラチンを、通常0.1重量部～5重量部、好ましくは0.4重量部～2重量部含む。ゼラチンの配合量が該範囲内にあると、銀粉の分散性を向上させると共に、銀粉の粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードになり易いため好ましい。一方、ゼラチンの配合量が0.1重量部未満であると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくなく、5重量部を超えると得られる銀粉中の不純物濃度が高くなり易く、環境を汚染し易く、生産コストが高くなり易いため好ましくない。

【0 0 4 5】

第1水溶液は、硝酸銀100重量部に対して、硝酸を、通常35重量部～70重量部、好ましくは40重量部～60重量部、さらに好ましくは48重量部～54重量部含む。硝酸の配合量が該範囲内にあると、銀粉の粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードになり、且つ結晶子を大きくする効果が大きいいため好ましい。一方、硝酸の配合量が35重量部未満であると銀粉の結晶性が低くなり易いため好ましくなく、70重量部を超えると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくない。なお、本発明において硝酸の配合量とは、濃度61%の濃硝酸に換算した配合量を意味する。

【0 0 4 6】

本発明において第2水溶液とは、アスコルビン酸を含む水溶液をいう。第2水溶液の調製に用いられる水としては、純水、イオン交換水、超純水等が、銀粉への不純物の混入防止のため好ましい。本発明で用いられるアスコルビン酸としては、L体、D体のいずれも用いることができる。

【0 0 4 7】

本発明に係る製造方法では、上記第1水溶液と第2水溶液とを混合して、混合液中で高結晶性銀粉を析出させる。混合形態としては、例えば、第1水溶液を攪拌しておきこれに第2水溶液を添加する方法が挙げられる。この場合の第2水溶液の添加方法としては、第2水溶液の全量を第1水溶液に一括添加してもよいし、第2水溶液を少量ずつ第1水溶液に徐々に添加してもよい。なお、第1水溶液中の分散剤がポリビニルピロリドンである場合は、第2水溶液の全量を第1水溶液に一括添加する方法を採用すると微粒で粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードである銀粉を得易いため好ましく、第1水溶液中の分散剤がゼラチンである場合は、第2水溶液を少量ずつ第1水溶液に徐々に添加する方法を採用すると銀粉の粒径の制御をし易いため好ましい。

【0 0 4 8】

第1水溶液と第2水溶液との混合においては、第1水溶液に配合された硝酸銀100重量

部に対して、第2水溶液中に配合されたアスコルビン酸が、通常30重量部～90重量部、好ましくは40重量部～80重量部、さらに好ましくは50重量部～75重量部になる比率で混合する。硝酸銀に対するアスコルビン酸の配合量が該範囲内にあると、銀粉の収率が高くなり易いため好ましい。一方、硝酸銀100重量部に対するアスコルビン酸の配合量が30重量部未満であると還元が不十分で銀粉の収率が低くなり易いため好ましくなく、硝酸銀100重量部に対するアスコルビン酸の配合量が90重量部を超えると環境を汚染し易く、生産コストが高くなり易いため好ましくない。

【0049】

また、第1水溶液と第2水溶液との混合においては、得られた混合液中の銀イオン濃度が、通常10g/l～80g/l、好ましくは30g/l～65g/lになる比率で混合する。混合液中の銀イオン濃度が該範囲内にあると、銀粉の収率が高く且つ得られる銀粉が凝集し難いため好ましい。一方、銀イオン濃度が10g/l未満であると銀粉の生産性が悪くなり易いため好ましくなく、銀イオン濃度が80g/lを超えると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくない。

【0050】

また、第1水溶液と第2水溶液との混合においては、第2水溶液に配合されたアスコルビン酸100重量部に対して、第1水溶液中に配合された硝酸が、通常40重量部～150重量部、好ましくは50重量部～120重量部、さらに好ましくは65重量部～100重量部になる比率で混合する。アスコルビン酸に対する硝酸の配合量が該範囲内にあると、銀粉の収率が高くなり易いため好ましい。一方、アスコルビン酸100重量部に対する硝酸の配合量が40重量部未満であると得られる銀粉の結晶子径を十分に大きくさせることが困難であるため好ましくなく、アスコルビン酸100重量部に対する硝酸の配合量が150重量部を超えると得られる銀粉が凝集し易いため好ましくない。

【0051】

第1水溶液と第2水溶液との混合により、混合液中に析出した銀粉は、第1水溶液と第2水溶液との混合終了後、混合液をさらに通常3分間以上、好ましくは5分間～10分間混合続けることにより混合液中で銀粉を成長させると、銀粉の粒径及び粒度分布並びに分散性が、本発明に係る銀粉の特定範囲内のものとなり易いため好ましい。混合液中に得られた銀粉は、例えば、ヌッチェ等の濾過手段で濾過した後、濾滓を純水で洗浄し、乾燥すると、本発明に係る高結晶性銀粉が得られる。

【0052】

上記本発明に係る高結晶性銀粉は、例えば、チップ部品、プラズマディスプレイパネル、ガラスセラミックパッケージ、セラミックフィルター等の電極や回路を形成することができ、特に、銀粉の熱収縮率が非常に小さいことを利用して、回路を形成する基板として通常のセラミック基板のみならず、LTCC基板用の導電性ペーストの原料として好適に使用することができる。また、本発明に係る高結晶性銀粉の製造方法は、本発明に係る高結晶性銀粉の製造に使用することができる。

【0053】

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されて解釈されるものではない。

【実施例1】

【0054】

常温の純水500gにPVP（K価：30）10g、硝酸銀50g及び濃硝酸（濃度61%）24.6gを入れ、攪拌し溶解して第1水溶液を調製した（第1水溶液A）。一方、常温の純水500gにアスコルビン酸35.8gを入れ、攪拌し溶解して第2水溶液を調製した（第2水溶液A）。第1水溶液及び第2水溶液の組成を表1及び表2に示す。次に、第1水溶液Aを攪拌した状態にし、該第1水溶液Aに第2水溶液Aを一括添加し、添加終了後からさらに5分間攪拌して混合液中で粒子を成長させた。その後攪拌を止め、混合液中の粒子を沈降させた後、混合液の上澄みを捨て、混合液をヌッチェを用いて濾過し、濾滓を純水で洗浄し、乾燥して、高結晶性銀粉を得た。

得られた銀粉について、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 、SD、結晶子径、比表面積、タップ密度、熱収縮率及び抵抗率を下記方法により測定し、 D_{90}/D_{10} を算出した。結果を表3～表6に示す。

【0055】

(D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 、SD)：日機装株式会社製マイクロトラックHRAを用いて、レーザー回折散乱法で求められる累積分布が10%、50%、90%及び100%の時点における粒径を、それぞれ D_{10} (μm)、 D_{50} (μm)、 D_{90} (μm)、 D_{100} (μm)とし、得られた粒度分布の標準偏差をSDとした。

(結晶子径)：リガク株式会社製X線回折装置RINT2000PCを用いて粉末X線回折を行い、得られた各結晶面の回折角のピークの半値幅から結晶子径を求めた。

(比表面積)：ユアサアイオニクス株式会社製モノソープを用いて測定したBET比表面積を用いた。

(タップ密度)：蔵持科学機械製作所製タップデンスーを用いて試料をタッピングすることによりタップ密度を測定した。

(熱収縮率)：銀粉を押し固めて円柱状のペレットを作製し、セイコーインスツルメンツ株式会社製TMA/SS6300を用い、該ペレットについて、Air (空気) 中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で常温から 850°C までの範囲でTMA分析を行い、ペレットの長さ方向の熱収縮率を測定した。測定温度は 300°C 、 500°C 及び 700°C とした。

(抵抗率)：ターピネオール95重量部とエチルセルローズ5重量部とを混合して混合溶媒を調製し、該混合溶媒15重量部と試料粉体85重量部とを混合してペーストを作製し、該ペーストを 300°C で焼成して数 μm 程度の厚みを有する銀塗膜を作製した。また、焼成温度を 300°C に代えて、 400°C 及び 500°C とした以外は上記と同様にして銀塗膜を作製した。

次いで、(Hewlett-Packard株式会社製、MILLIOHM METER)を用いて、四端子法で上記銀塗膜の抵抗(Ω)を測定した後、銀塗膜の断面積と端子間の長さから抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$)を求めた。

【実施例2】

【0056】

常温の純水500gにPVP (K価:30) 20g、硝酸銀50g及び濃硝酸(濃度61%) 24.6gを入れ、攪拌し溶解して第1水溶液を調製した(第1水溶液B)。一方、常温の純水500gにアスコルビン酸35.8gを入れ、攪拌し溶解して第2水溶液を調製した(第2水溶液A)。第1水溶液及び第2水溶液の組成を表1及び表2に示す。

次に、第1水溶液Bを攪拌した状態にし、該第1水溶液Bに第2水溶液Aを一括添加し、添加終了後からさらに5分間攪拌して混合液中で粒子を成長させた。その後攪拌を止め、混合液中の粒子を沈降させた後、混合液の上澄みを捨て、混合液をヌッチェを用いて濾過し、濾滓を純水で洗浄し、乾燥して、高結晶性銀粉を得た。

得られた銀粉について、実施例1と同様にして、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 、SD、結晶子径、比表面積、タップ密度、熱収縮率及び抵抗率を下記方法により測定し、 D_{90}/D_{10} を算出した。結果を表3～表6に示す。

【比較例1】

【0057】

常温の純水500gにPVP (K価:30) 10g及び硝酸銀50gを入れ、攪拌し溶解して第1水溶液を調製した(第1水溶液C)。一方、常温の純水500gにアスコルビン酸26gを入れ、攪拌し溶解して第2水溶液を調製した(第2水溶液B)。第1水溶液及び第2水溶液の組成を表1及び表2に示す。

次に、第1水溶液Cを攪拌した状態にし、該第1水溶液Cに第2水溶液Bを一括添加し、添加終了後からさらに5分間攪拌して混合液中で粒子を成長させた。その後攪拌を止め、混合液中の粒子を沈降させた後、混合液の上澄みを捨て、混合液をヌッチェを用いて濾過し、濾滓を純水で洗浄し、乾燥して、銀粉を得た。

得られた銀粉について、実施例1と同様にして、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 、S

D、結晶子径、比表面積、タップ密度、熱収縮率及び抵抗率を下記方法により測定し、 D_{90}/D_{10} を算出した。結果を表3～表6に示す。

【実施例3】

【0058】

常温の純水250gにゼラチン（新田ゼラチン株式会社製）1.0g、硝酸銀50g及び濃硝酸（濃度61%）26.4gを入れ、50℃まで加熱し攪拌することによりこれらを溶解して第1水溶液を調製した（第1水溶液D）。一方、常温の純水250gにアスコルビン酸26.4gを入れ、攪拌し溶解して第2水溶液を調製した（第2水溶液C）。第1水溶液及び第2水溶液の組成を表1及び表2に示す。

次に、50℃の第1水溶液Dを攪拌した状態にし、該第1水溶液Dに常温の第2水溶液Cを30分かけて徐々に添加し、添加終了後からさらに5分間攪拌して混合液中で粒子を成長させた。その後攪拌を止め、混合液中の粒子を沈降させた後、混合液の上澄みを捨て、混合液をヌッチェを用いて濾過し、濾滓を純水で洗浄し、乾燥して、高結晶性銀粉を得た。

得られた銀粉について、実施例1と同様にして、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 、SD、結晶子径、比表面積、タップ密度、熱収縮率及び抵抗率を下記方法により測定し、 D_{90}/D_{10} を算出した。結果を表3～表6に示す。

【実施例4】

【0059】

常温の純水500gにゼラチン（新田ゼラチン株式会社製）3.0g、硝酸銀50g及び濃硝酸（濃度61%）24.6gを入れ、50℃まで加熱し攪拌することによりこれらを溶解して第1水溶液を調製した（第1水溶液E）。一方、常温の純水500gにアスコルビン酸25.9gを入れ、攪拌し溶解して第2水溶液を調製した（第2水溶液D）。第1水溶液及び第2水溶液の組成を表1及び表2に示す。

次に、50℃の第1水溶液Eを攪拌した状態にし、該第1水溶液Eに常温の第2水溶液Dを30分かけて徐々に添加し、添加終了後からさらに5分間攪拌して混合液中で粒子を成長させた。その後攪拌を止め、混合液中の粒子を沈降させた後、混合液の上澄みを捨て、混合液をヌッチェを用いて濾過し、濾滓を純水で洗浄し、乾燥して、高結晶性銀粉を得た。

得られた銀粉について、実施例1と同様にして、 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 、SD、結晶子径、比表面積、タップ密度、熱収縮率及び抵抗率を下記方法により測定し、 D_{90}/D_{10} を算出した。結果を表3～表6に示す。

【0060】

【表1】

	水 (g)	分散剤の種 類	分散剤 (g)	硝酸銀 (g)	硝酸 (g)	第1水溶液 の種類
実施例1	500	PVP	10	50	24.6	A
実施例2	500	PVP	20	50	24.6	B
比較例1	500	PVP	10	50	0	C
実施例3	250	ゼラチン	1.0	50	26.4	D
実施例4	500	ゼラチン	3.0	50	24.6	E

【0061】

【表2】

	水 (g)	アスコルビ ン酸 (g)	第2水溶液 の種類
実施例1	500	35.8	A
実施例2	500	35.8	A
比較例1	500	26.0	B
実施例3	250	26.4	C
実施例4	500	25.9	D

【0062】

【表 3】

	D_{100} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_{100} (μm)	D_{50}/D_{10}	SD
実施例 1	2.97	6.35	10.75	22.0	3.6	3.01
実施例 2	1.30	3.03	5.67	13.6	1.3	1.59
比較例 1	2.14	2.83	4.05	3.5	1.5	0.71
実施例 3	2.72	4.36	7.33	16.5	2.7	1.71
実施例 4	0.76	1.27	2.28	4.8	3.0	0.57

【0063】

【表 4】

	結晶子径 (\AA)	比表面積 (m^2/g)	タツ密度 (g/cm^3)
実施例 1	441	0.30	4.1
実施例 2	377	0.62	4.0
比較例 1	258	0.62	3.8
実施例 3	545	0.20	4.4
実施例 4	441	0.72	4.8

【0064】

【表 5】

	300℃に おける 熱収縮率 (%)	500℃に おける 熱収縮率 (%)	700℃に おける 熱収縮率 (%)
実施例 1	0.13	-2.13	-2.2
実施例 2	0.09	-2.68	-2.9
比較例 1	0.84	-4.02	-7.82
実施例 3	0.27	1.08	1.13
実施例 4	-0.58	-1.51	-1.35

【0065】

【表 6】

	300℃で 焼成した銀 塗膜の抵抗 率 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$)	400℃で 焼成した銀 塗膜の抵抗 率 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$)	500℃で 焼成した銀 塗膜の抵抗 率 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$)
実施例 1	4.1×10^{-5}	2.0×10^{-5}	9.9×10^{-6}
実施例 2	5.2×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-5}
比較例 1	7.2×10^{-4}	8.9×10^{-4}	4.8×10^{-3}
実施例 3	9.4×10^{-6}	8.3×10^{-6}	9.9×10^{-6}
実施例 4	1.0×10^{-5}	8.8×10^{-6}	4.8×10^{-5}

【0066】

表 1～表 5 より、分散剤及び硝酸を用いて作製した銀粉は、結晶子径が大きくて高結晶性であり、700℃における熱収縮率が小さいことが判る。また、分散剤としてゼラチンを用いたものは、特に700℃における熱収縮率が小さいことが判る。また、表 6 より、分散剤及び硝酸を用いて作製した銀粉は、硝酸を用いずに作製した銀粉に比べて、300℃で焼成した銀塗膜の抵抗率 ρ が低いことが判る。この理由は、結晶子径が大きいことにより銀粉内の電子の動きがスムーズになるためであると推測される。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明に係る高結晶性銀粉及び高結晶性銀粉の製造方法は、例えば、チップ部品、プラズマディスプレイパネル、ガラスセラミックパッケージ、セラミックフィルター等の電極や回路を形成することができる導電性ペーストの原料として使用することができ、特に、LTC基板用の導電性ペーストの原料として好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

微粒で、分散性がよく、粒度分布がシャープすぎず比較的ブロードであり、結晶子が大きい高結晶性銀粉、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】

硝酸銀、分散剤及び硝酸を含む第 1 水溶液と、アスコルビン酸を含む第 2 水溶液とを混合することを特徴とする高結晶性銀粉の製造方法。前記分散剤は、ポリビニルピロリドン又はゼラチンであることが好ましい。前記方法で製造される高結晶性銀粉。結晶子径が 3 0 0 Å 以上、平均粒径 D_{50} が $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、7 0 0 °C における長さ方向の熱収縮率が ± 3 % 以内である高結晶性銀粉。該銀粉は、 D_{90} / D_{10} が 2. 1 ~ 5. 0 であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 4 1 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 1 8 3]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 月 1 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号
氏 名	三井金属鉱業株式会社